

Massenspektroskopische Charakterisierung von  $\omega$ -Chloralkylphenylphosphanen

H. Schmidt

Halle (Saale), Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Eingegangen am 27. November 1996 bzw. 24. März 1997

Herrn Prof. Dr. Siegfried Engels (Halle/S.) anlässlich seines 65. Geburtstages gewidmet

On the Mass Spectrometric Characterization of  $\omega$ -Chloralkylphenylphosphines

Alkyldiphosphane der allgemeinen Formel  $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$  und alkylenverbrückte Triphosphane des Typs  $RP[(CH_2)_nPR_2]_2$  als wichtige mehrzählige P-Ligandensysteme sind aus Organophosphiden und  $\alpha, \omega$ -Dihalogenalkanen zugänglich.

Für entsprechende PH-funktionelle Vertreter werden als Zwischenstufen  $\omega$ -halogenalkylsubstituierte sekundäre Phosphane  $X(CH_2)_nPHR$  durchlaufen. Sieht man vom kürzlich in Substanz isolierten 3-Chlorpropylphenylphosphan [1] und dem eigentlichen Grundkörper der PH-funktionellen  $\omega$ -chloralkylsubstituierten Phosphane  $ClCH_2PH_2$  [2] ab, ist über diese bifunktionelle Substanzklasse mit nucleophilem PH-funktionellen Phosphanphosphor und elektrophilem  $\omega$ -Kohlenstoffatom wenig bekannt.

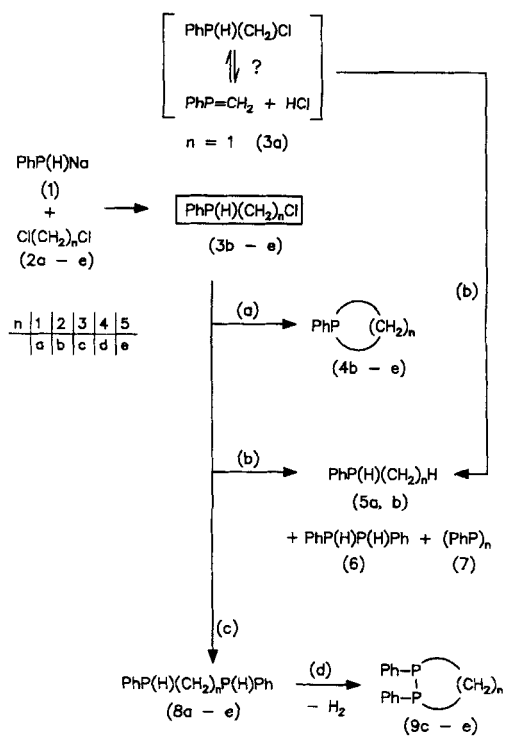
Wir haben die Bildungsreaktion dieser Verbindungsklasse beispielhaft an der Umsetzung des Natriumphenylphosphids mit  $\alpha, \omega$ -Dichloralkanen und die aus diesen Reaktionen resultierende Produktverteilung untersucht. Neben  $^{31}P$ -NMR-Daten – hier wegen Überlagerung der Resonanzen der Titelverbindungen mit denen von Folgeprodukten nur bedingt aussagekräftig – dienten zur Charakterisierung der Reaktionsgemische GC/MS-Untersuchungen<sup>1)</sup>.

In Schema 1 ist die Produktverteilung der Reaktion zwischen  $PhP(H)Na$  (1) und  $Cl(CH_2)_nCl$  (2) ( $n = 1-5$ ) zusammengestellt. Neben den erwarteten Titelverbindungen des Typs  $Cl(CH_2)_nPHPh$  (3), deren Bildung für  $n = 2-5$  nachgewiesen werden konnte, wurde eine Reihe weiterer Folge- und Nebenprodukte identifiziert.

Aus den  $\omega$ -Chloralkylphenylphosphanen werden für  $n = 2-5$  unter intramolekularem Ringschluss (nach Metall-Wasserstoff-Austausch mit  $PhP(H)Na$ ) P-Heterocyclen **4b-e** nach Weg (a) gebildet.

Die Reduktion nach Weg (b) zu Alkylphenylphosphanen  $H(CH_2)_nP(H)Ph$  (**5a, b**) wird für  $n = 1$ ; 2 zur dominierenden Reaktion, wobei 1,2-Diphenyldiphosphan (**6**) und Pentaphenylcyclopentaphosphan (**7**) als Oxidationsprodukte identifiziert werden konnten.

Durch Zweitsubstitution werden für alle fünf eingesetzten Dichloralkane die korrespondierenden Alkylen-bis-phenyl-



Schema 1 Produktspektrum der Reaktion des  $PhP(H)Na$  (1) mit Dichloralkanen  $Cl(CH_2)_nCl$  (2) ( $n = 1-5$ )

phosphane **8a-e** nachgewiesen (c), die für  $n = 3-5$  ihrerseits Anlaß zu Redoxprozessen, wie sie von Issleib [3] für das 1,3-Diphosphanopropan näher untersucht worden sind, geben. Dabei werden unter Cyclisierung über P-P-Bindungsknüpfung ( $H_2$ -Freisetzung) Diphosphorheterocyclen **9c-e** nach (d) gebildet.

Während die höheren Chlorpropylphenylphosphane **3c-e** ( $n = 3-5$ ) nach TIC- und  $^{31}P$ -NMR-Integral in nicht optimierten Ausbeuten um 62–73% der Theorie anfallen, konnte das 2-Chlorethylphenylphosphan (**3b**) ( $n = 2$ ) lediglich in Spuren nachgewiesen werden. Hier entsteht in beträchtlichem Umfang (23% des  $^{31}P$ -NMR-Gesamtintegrals) 1-Phenylphosphiran (**4b**) (vgl. [4]). 2-Chlorethylphenylphosphan wird aber iso-

<sup>1)</sup> Einzeldaten zur  $^{31}P$ -NMR-Charakterisierung sowie GC/MS-Daten der in Tab. 1 nicht aufgeführten Verbindungen werden auf Anfrage vom Autoren zugesandt

lierbar, wenn  $\text{PhP(H)Na}$  mit einem Überschuß an 1-Brom-2-chlorethan umgesetzt wird. Hierbei wird auch Phenylphosphiran (5%) identifiziert, Hauptprodukte dieser Umsetzung sind aber Pentaphenylcyclopentaphosphan (7) und 1,2,3-Triphenyl-1,2,3-triphospholan,  $(\text{PhP})_3\text{C}_2\text{H}_4$  (10), dessen Bildung Baudler bei der Spaltung von  $(\text{PhP})_5$  mittels Kalium und anschließender Cyclisierung mit  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$  beobachtet hatte [5].

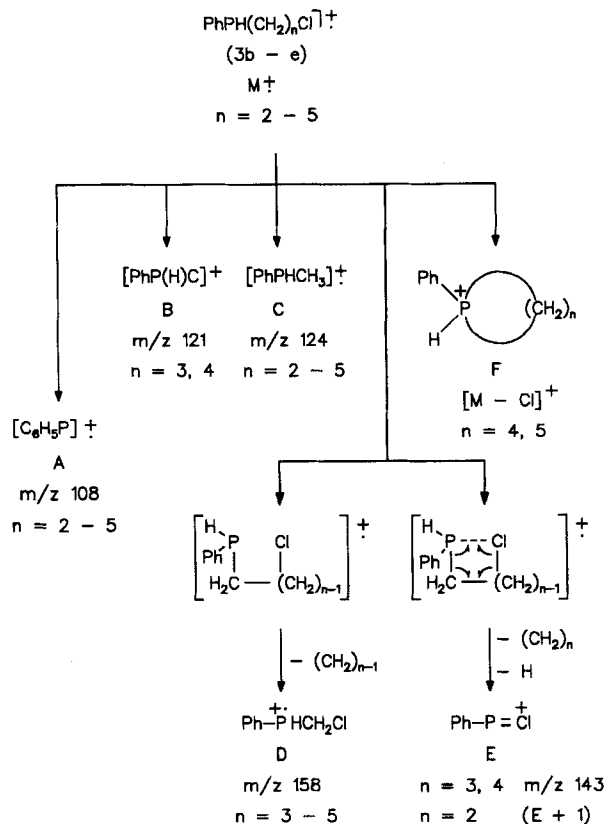
Die durch nucleophilen Angriff eines Phosphidions auf eine 1,2-Dihalogenverbindung realisierte Darstellung des  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P(H)Ph}$  ist hervorzuheben, weil man nach früheren experimentellen Befunden [6] eine Ethyleneliminierung (heterolytische Fragmentierung) nach Gl. 1 erwarten würde.



Für die Reaktion des Natriumphenylphosphids (1) mit Dichlormethan konnte kein entsprechendes Chlormethylphenylphosphan nachgewiesen werden. Die von Stelzer *et al.* [7] beschriebene Produktverteilung für diese Reaktion wird bestätigt, allerdings findet sich in der hier untersuchten Reaktionslösung ebenfalls neben Pentaphenylcyclopentaphosphan 7 merklich 1,2-Diphenyldiphosphan 6, die beide NMR- und massenspektroskopisch identifiziert wurden. Das eigentliche Hauptprodukt der Reaktion ist Methylphenylphosphan (5a), des weiteren wird Methylen-bis(phenylphosphan) (8a) nachgewiesen. Die Bildung beider Phosphane kann über die nicht nachgewiesene Zielverbindung  $\text{ClCH}_2\text{P(H)Ph}$  oder ein nicht identifiziertes Phosphaalken-Intermediat erklärt werden [7].

In Tab. 1 sind die Einzeldaten der massenspektrometrischen Fragmentierung der Chloralkylphenylphosphane zusammengestellt, Schema 2 illustriert wichtige Fragmentierungswege dieser Phosphane.

Neben dem jeweiligen Molekülionenpeak mit mittlerer bis geringer Intensität findet man für die vier charakterisierten  $\omega$ -Chloralkylphenylphosphane die für das PhP-Strukturelement typischen Peaks vom Typ A bei  $m/z$  107–109, für  $n = 2$  ist  $m/z$  108 Basispeak. Außerdem wird für  $n = 3$  bzw. 4 mit  $m/z$  121 das  $\text{PhP(H)C}^-$  (B) und für  $n=2-5$  bei  $m/z$  124 das Methylphenylphosphanfragment C registriert. Für  $n = 3-5$  wird das  $[\text{PhHPCH}_2\text{Cl}]^+$ -Bruchstück (D,  $m/z$  158), für  $n = 3; 4$  ein Fragment E bei  $m/z$  143 großer Intensität nachgewiesen. Für die Ausbildung beider Ionen ist eine Cycloalkan-Eliminierungsreaktion unter Wanderung des Chlorsubstituenten (Eli-



**Schema 2** Fragmentierungsschema zu den Elektronenstoßionisationsmassenspektren der  $\omega$ -Chloralkylphenylphosphane 3b-e

minierung unter Wanderung einer Gruppe [8]) zum Phosphor- bzw.  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, wie in Schema 2 formuliert, anzunehmen.

Sterisch offenbar begünstigt wird bei hinreichend langer Alkylkette ( $n = 4; 5$ ) in den EIMS der Titelverbindungen unter Cl-Abspaltung Ringschluß zu Phosphoniumstrukturen (Ausbildung fünf- bzw. sechsgliedriger Ringe, F) gefunden. Durch Reaktion des P-deutierten Phenylphosphids (Deuterolyse von  $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$  mit Methanol- $d^4$ , anschließend Metallierung mittels Na) mit den entsprechenden Dichloralkanen werden die P-deutierten Chloralkylphenylphosphane  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{P(D)Ph}$  zugänglich.

**Tab. 1** Massenspektrometrische Fragmentierung der  $\omega$ -chloralkylsubstituierten Phenylphosphane  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{P(H)Ph}^a$  (3b-e)

Fragment	$m/z$ ( $I_{\text{rel}}$ )	3b <sup>d</sup>	3c	3d	3e
$M^+$ b)		(172 <sup>c</sup> ) (44)	186 <sup>c</sup> (29)	200 <sup>c</sup> (93)	214 <sup>c</sup> (48)
$[\text{PhHP}(\text{CH}_2)_n]^+$ (F)	M-35			165 <sup>c</sup> (100)	179 <sup>c</sup> (100)
$[\text{PhHPCH}_2\text{Cl}]^+$ b) (D)	158		(9) <sup>c</sup>	(5)	(4)
$[\text{PhPHCl}]^+$ b)	144	(24) <sup>c</sup>			
$[\text{PhPCl}]^+$ b) (E)	143	(10)	(16)	(5)	(3)
$[\text{PhHPCH}_3]^+$ (C)	124		(100) <sup>c</sup>	(4)	(9) <sup>c</sup>
$[\text{PhPCH}]^+$ (B)	121	(12) <sup>c</sup>	(13) <sup>c</sup>	(7)	(5) <sup>c</sup>
$[\text{PhPH}]^+$	109	(51) <sup>c</sup>	(76) <sup>c</sup>	(55) <sup>c</sup>	(40) <sup>c</sup>
$[\text{PhP}]^+$ (A)	108 <sup>c</sup>	(100) <sup>c</sup>	(80) <sup>c</sup>	(26) <sup>c</sup>	(18) <sup>c</sup>
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}]^+$	107	(56)	(43)	(20)	(12)

<sup>a</sup>)  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ ); <sup>b</sup>) bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ ; <sup>c</sup>) für P-monodeuterte Derivate  $\text{PhP(D)}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$  wird ( $m/z+1$ ) registriert; <sup>d</sup>) Zum Vergleich EIMS des Isomeren  $\text{PhP(Cl)CH}_2\text{CH}_3$   $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ ): 174 (17), 172 (50), 145 (34), 144 (23), 137 (5), 109 (20), 108 (27), 107 (69), 90 (6)

Für die in Schema 2 formulierten Ionen **A–F** wird Monodeuterierung beobachtet (vgl. Tab. 1, Fußnote <sup>c</sup>). Bei **A** ( $m/z$  108  $\rightarrow$  109) und **B** ( $m/z$  121  $\rightarrow$  122) zeigt das Auftreten deuterierter Fragmente Deuteriumwanderungen, wie sie auch von P-deuterierten Arylphosphanen bekannt sind [9], (D-Verschiebung in den Arylrest), an.

Der Vergleich des Massenspektrums von  $\text{PhP(H)(CH}_2)_2\text{Cl}$  (**3b**) mit dem EIMS des zu Vergleichszwecken dargestellten Isomeren P-Chlorethylphenylphosphan  $\text{PhP(Cl)C}_2\text{H}_5$  (Tab. 1, Fußnote <sup>d</sup>), welches deutliche Abweichungen von den oben diskutierten Fragmentierungswegen aufweist, schließt die Bildung dieses Chlorphosphans bei der Reaktion des  $\text{PhP(H)Na}$  mit  $\text{Br(CH}_2)_2\text{Cl}$  aus und ist neben  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten (im Erwartungsbereich sekundärer Phosphane) ein weiterer Hinweis auf die Konstitution des 2-Chlorethylphenylphosphans.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Beschreibung der Versuche

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit den unverdünnten Reaktionslösungen an einem AC 80 der Fa. Bruker gemessen (Proben mit Benzol- $d_6$  bzw. Methanol- $d_4$  in Kapillaren eingeschmolzen, extern Deuteriumoxid-Hülle als Lock, chemische Verschiebungen auf Standard 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bezogen, (–) für Hochfeldverschiebung).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Gemini 200 (Fa. Varian) in Benzol- $d_6$  ermittelt.

Die MS-Charakterisierung erfolgte ebenfalls mit nicht weiter verdünnten Proben auf einem HP 5972A-Gerät (Quadrupol; 70 eV) gekoppelt mit einem Kapillargaschromatographen des Typs HP 5890 II (Säule HP-5MS; 30 m  $\times$  0,25 mm). Alle Injektionen wurden mit He als Trägergas im split-Mode durchgeführt. Temperaturprogramm: (70  $^\circ\text{C}/1$  min; 20  $\text{grd}/\text{min}$  auf 250  $^\circ\text{C}$ , dann konstant); Injektortemp.: 250  $^\circ\text{C}$ , Interfacetemp.: 280  $^\circ\text{C}$ .

### $\omega$ -Chloralkylphenylphosphane $\text{Cl(CH}_2)_n\text{P(H)Ph}$ (**3c–e**)

12,5 g (113,6 mmol)  $\text{PhPH}_2$  in 90 ml trockenem THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 2,3 g (100 mmol) Natrium metalliert. 10 ml dieser Stammlösung (ca. 11 mmol an  $\text{PhPHNa}$ ) werden auf  $-78$   $^\circ\text{C}$  gekühlt und unter Rühren zu 30 mmol (Überschuß) des jeweiligen Dichloralkans (in 20 ml THF,  $-78$   $^\circ\text{C}$ ) innerhalb von 5 Minuten getropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und gibt jeweils 10 ml trockenes *n*-Hexan zu. Für die NMR-spektroskopische oder GC/MS-Charakterisierung entnimmt man Proben.

$^{31}\text{P}$ -NMR: **3c**:  $-53,9$  ppm/Dublett/ $^1J(\text{PH})$  215 Hz;  
**3d**:  $-52,8$  ppm/Dublett/ $^1J(\text{PH})$  212 Hz;  
**3e**:  $-52,9$  ppm/Dublett/ $^1J(\text{PH})$  212 Hz.

**2-Chlorethylphenylphosphan (3b) über 1-Brom-2-chlorethan**  
 6 g (54,5 mmol) Phenylphosphan werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1,2 g (52,2 mmol) Natrium in 200 ml Ether über 24 Stdn. metalliert. Die so erhaltene gelbgrüne Lösung wird auf  $-78$   $^\circ\text{C}$  gekühlt und anschließend unter Rühren über einen Krümmer zu einer auf  $-78$   $^\circ\text{C}$  gekühlten Lö-

sung aus 14,8 g (103,2 mmol) 1-Brom-2-chlorethan in 200 ml Ether gegeben. Man läßt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert vom ausgefallenen Natriumbromid ab (G3/Kieselgur), engt im Wasserstrahlvakuum zur Trockne ein, nimmt mit 100 ml *n*-Hexan auf und trennt durch Filtration vom ausgefallenen Feststoff ab. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird fraktioniert. Farbloses Öl; *Kp.* (0,1 Torr): 35  $^\circ\text{C}$ ; Ausbeute: 0,2 g (2,2%). Das Produkt ist mit  $\text{PhPH}_2$  verunreinigt.  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $-56,5$  ppm/Dublett,  $^1J(\text{PH})$  215 Hz  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 28,1/d/17,1 Hz (P–C); 44,2/d/4,2 (P–C–C); Aromaten–C-Resonanzen überlagert.

### Bildung der P-deuterierten $\omega$ -Chloralkylphenylphosphane $\text{PhP(D)(CH}_2)_n\text{Cl}$

16 g (63 mmol) Phenyl-bis(trimethylsilyl)phosphan werden in 100 ml trockenem Diethylether mit 8g Methanol- $d_4$  (Überschuß) tropfenweise versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur alle leichtflüchtigen Bestandteile abdestilliert. Das zurückbleibende  $\text{PhPD}_2$  wird ohne weitere Reinigung in 100 ml THF mit 1,4 g (61 mmol) Natrium metalliert, anschließend werden Portionen dieser Stammlösung – wie für  $\text{PhPHNa}$  näher beschrieben – mit den entsprechenden Dichloralkanen bzw. mit  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  zur Reaktion gebracht. Aufarbeitung wie oben, Identifizierung über GC/MS.

## Literatur

- [1] L. M. Green, D. W. Meek, Polyhedron **9** (1990) 35
- [2] B. Frontal, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, J. Org. Chem. **31** (1966) 2424
- [3] a) K. Issleib, P. Thorasch, H. Meyer, Org. Magn. Res. **10** (1977) 172; b) K. Issleib, A. Balszuweit, P. Thorasch, Z. Anorg. Allgem. Chem. **437** (1977) 5
- [4] D. C. R. Hockless, Y. B. Kang, M. A. McDonald, M. Pabel, A. C. Willis, S. B. Wild, Organometallics **15** (4) (1996) 1301
- [5] M. Baudler, J. Vesper, M. Sandmann, Z. Naturforsch. B **27** (1972) 1007
- [6] K. Issleib, H. Weichmann, Chem. Ber. **101** (1968) 2197
- [7] K. P. Langhans, O. Stelzer, Chem. Ber. **120** (1987) 1707
- [8] F. W. McLafferty, F. Turecek, Interpretation von Massenspektren, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford 1995, S. 227
- [9] H. Schmidt, unveröffentlicht

Korrespondenzanschrift:

Dr. H. Schmidt  
 Institut für Anorganische Chemie  
 Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität  
 Halle-Wittenberg  
 Kurt-Mothes-Str. 2  
 D-06120 Halle (Saale)